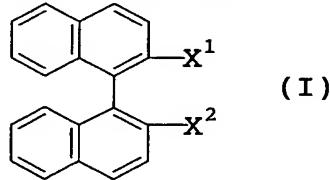


(19) The Japanese Patent Office
Patent Publication
(11) Publication No. 62-081354
(43) Publication date: April 14, 1987
(54) Entitled: AN ANTIPODAL PHENOLIC ESTER OF MESOGENIC CARBOXYLIC ACID AND USE THEREOF AS A DOPING AGENT IN LIQUID CRYSTAL PHASE
(21) Japanese Patent Application No. 62-228517
(22) Filing date: September 29, 1986
(72) Inventor(s): Gert Heppke, et al.
(71) Applicant: Hoechst AG

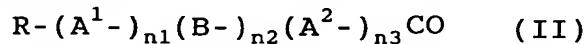
Claim

1) An ester which comprises an antipodal compound having two OH groups and at least one mesogenic carboxylic acid and is represented by the following general formula (I):



wherein X¹ is O-H or O-CO-(C₁ to C₁₂) alkyl group and X² is O-MC, or X¹ and X² are each independently O-MC, with the proviso that MC is the residual group of a mesogenic monocarboxylic acid molecule after OH group is excluded).

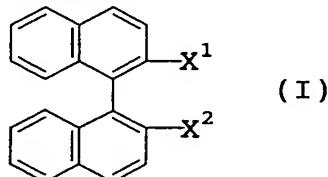
2) The ester of claim 1, wherein the residual group MC of the mesogenic carboxylic acid in X¹ and X² is represented by the following general formula (II):



wherein R is a linear or branched alkyl group having 1 to 12 carbon atoms, with the proviso that one or not adjacent two CH₂-groups may be substituted by an oxygen atom, or when n1 = 1, R may be F, Cl, Br or CN, A¹ and A² are each independently 1,4-phenylene, pyrimidine-2,5-diyl, 1,4-cyclohexylene, 1,3-dioxane-2,5-diyl, 1,3-dithian-2,5-diyl or

1,4-bicyclo(2,2,2)octylene, with the proviso that these groups may be substituted by F, Cl, Br, CN and/or alkyl group having 1 to 12 carbon atoms (one or not adjacent two CH₂- groups may be substituted by an oxygen atom) at one or more positions, B is CO-O, O-CO, CH₂-CH₂, OCH₂, CH₂O, CH=N, N-CH, N=N or N(O)=N, and n₁, n₂ and n₃ are each independently 0, 1 or 2, with the proviso that n₁ and n₃ cannot be 0 at the same time.

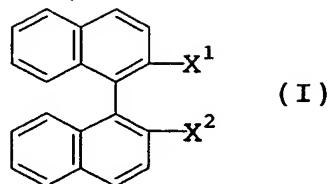
3) A twisting liquid crystal phase comprising at least one antipodal compound, which is an ester comprising an antipodal compound having two OH groups and at least one mesogenic carboxylic acid and contains at least one antipodal compound represented by the general formula (I):



wherein X¹ is O-H or O-CO-(C₁ to C₁₂) alkyl group and X² is O-MC, or X¹ and X² are each independently O-MC, with the proviso that MC is the residual group of a mesogenic monocarboxylic acid molecule after OH group is excluded, or a phenolic ester substituted at an aromatic moiety of a phenol component (the nonsubstituted basic molecule is represented by the formula (I)).

4) The liquid crystal phase of claim 3 which contains 0.01 to 70 wt% of at least one antipodal compound.

5) A method of adjusting the temperature of and greatly twisting a liquid crystal display constituent element containing a liquid crystal phase by adding at least one antipodal compound, wherein the liquid crystal phase is an ester which comprises an antipodal compound having two OH groups and at least one mesogenic carboxylic acid, and 0.01 to 70 wt% of at least one ester represented by the general formula (I) is added:



wherein X¹ is O-H or O-CO-(C₁ to C₁₂) alkyl group and X² is O-MC, or X¹ and X² are each independently O-MC, with the proviso that MC is the residual group of a mesogenic monocarboxylic acid molecule after OH group is excluded.

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-81354

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭公開 昭和62年(1987)4月14日
 C 07 C 69/90 7055-4H
 69/773 7055-4H
 C 07 D 319/06 ※審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

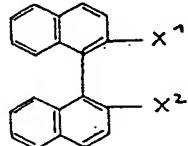
⑮発明の名称 メソゲニックカルボン酸の対掌性フェノールエステルおよび液晶
 相においてのドーピング剤としてのその用途
 ⑯特願 昭61-228517
 ⑰出願 昭61(1986)9月29日
 優先権主張 ⑱1985年9月30日⑲西ドイツ(D E)⑳P3534780.5
 ⑲発明者 ゲルト・ヘッブケ ドイツ連邦共和国、ベルリン 31、ヨハンーゲオルクース
 トラーセ、3
 ⑲発明者 デトレフ・レツチュ ドイツ連邦共和国、ベルリン 21、レージングストラ
 セ、10
 ⑲出願人 ヘキスト・アクチエン
 ゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン(番地
 なし)
 ⑲代理人 弁理士 江崎 光好 外1名
 最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称 メソゲニックカルボン酸の対掌性フェノールエステルおよび液晶
 相においてのドーピング剤としてのその用途

2. 特許請求の範囲

1) 二個のOH基を持つ対掌性化合物と少なくとも
 一種類のメソゲニックカルボン酸とより成る
 エステルにおいて、一般式(I)



(式中、X¹はO-HまたはO-CO-(C₁-C₁₂)アルキル基でありそして
 X²はO-MCであるか
 またはX¹およびX²は互いに無関係にO-MCを意味し、その際MCはOH基を除いた後にメソゲニック(mesogenic)-モノカルボン酸の分子残基である。)

で表されることを特徴とする、上記エステル。

2) X¹、X²中のメソゲニックカルボン酸の残基
 MCが一般式 (II)



(式中、Rは炭素原子数1~12の直鎖状のまたは分岐したアルキル基——その際一個または隣接していない二個のCH₂-基が酸素原子によって交換されていてもよい——またはn=1の場合にはF、Cl、BrまたはCNでもよく、

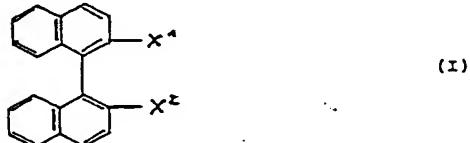
A¹、A²は互いに無関係に1,4-フェニレン、
 ピリミジン-2,5-ジイル、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、1,3-ジチアン-2,5-ジイルまたは1,4-ビシクロ(2.

2,2)オクチレンであり、その際これらの基はF、Cl、Br、CNおよび/または炭素原子数1~12のアルキル基(場合によっては一個または隣接していない二個のCH₂-基が酸素原子によって交換されていてもよい)によって少なくとも一ヶ所置換されていてもよく、
 BはCO-O、O-CO、CH₂-CH₂、OCH₂、CH₂O、CH=N、

N=CH、N=N または N(O)=N であり、
n1、n2 および n3 は互いに無関係に 0、1 または
2 であり、その際 n1 および n3 は同時に 0 で
はない。)

によって表される特許請求の範囲第 1 項記載の
エステル。

3) 少なくとも一種類の対羥性化合物を含有する
捩じれ性液晶相において、二個の OH 基を持つ対
羥性化合物と少なくとも一種類のメソゲニック
・カルボン酸とより成るエステルであって一般
式 (I)



(式中、X' は O-H または O-CO-(C₁~C₁₂) アルキ
ル基でありそして
X'' は O-MC であるか
または X' および X'' は互いに無関係に O-MC を意
味し、その際 MC は OH 基を除いた後にメソゲニ

(式中、X' は O-H または O-CO-(C₁~C₁₂) アルキ
ル基でありそして
X'' は O-MC であるか
または X' および X'' は互いに無関係に O-MC を意
味し、その際 MC は OH 基を除いた後にメソゲニ
ック・モノカルボン酸の分子残基である。) で表される 0.01~70 重量% の少なくとも一種類のエステルを添加することを特徴とする、上記方法。

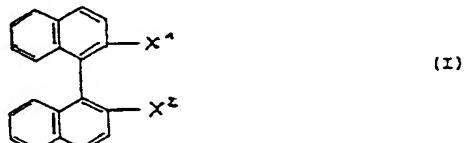
3. 発明の詳細な説明

液晶ディスプレーにおいて用いられる電気光学的な効果の特徴は一般に温度で変化する。このことから、特に多様な方式で接続作動する場合に、作動温度を不所望にも制限し得る困難が生じ得る。種々の電気光学的な効果の場合、対羥性化合物をネマチック液晶に添加することによって現れるコレステリック螺旋構造のピッチへの温度作用によって、電気光学的な特性の温度依存性が、有利な影響を受けることができ、例えばコレステリック・ネマチック相転移効果、

・ ック・モノカルボン酸の分子残基である。) で表される少なくとも一種類の対羥性化合物またはフェノール成分の芳香族部分において置換されているフェノールエステル(無置換の基本分子としては式 (I) に相応する)を含有することを特徴とする、上記捩じれ液晶性相。

4) 0.01~70 重量% の少なくとも 1 種類の対羥性化合物を含有する特許請求の範囲第 3 項記載の液晶相。

5) 液晶相を含有する液晶ディスプレー構成要素において少なくとも一種類の対羥性化合物を添加することによって温度補整および高い捩じれ性化する方法において、液晶相が二個の OH 基を持つ対羥性化合物と少なくとも一種類のメソゲニック・カルボン酸とより成るエステルであって一般式



TN" 捣じれネマチック (twisted nematic) - セルおよび最近に提案された SBE " 超捩じれ複屈折効果 (super-twisted birefringence effect) " の場合に有利な影響を受け得る。一般的な公知の対羥性ドーピング剤 (dopant) は一般に温度の上昇につれてピッチを増加せしめる。即ち、しばしば望ましくないこれらの効果を示さないドーピング剤も既に最近に開示されている。

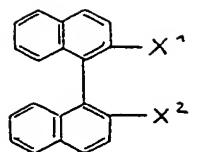
ドイツ特許第 2,827,471 号明細書 (=米国特許第 4,264,148 号明細書) からは、二種類の異なる対羥性ドーピング剤をネマチック・キャリアー材料に添加することが公知であり、この場合、対羥性ドーピング剤の一種類は右方向の捩じれをそしてもう一種類は左方向の捩じれを発生させる。確かにかかるドーピング剤によってピッチの減少は達成されるが、かかる効果を達成する為に、他の物質バラメーターにマイナスの影響をもたらす程に比較的高い全体濃度が必要である。

ドイツ特許出願公開第 3,333,677 号明細書に

は、殊に、対掌性ブタンジオール-(2,3)とメソゲニック-カルボン酸とより成り、個々にドーピング剤として液晶相において用いた場合に温度補整の最適化を簡単に達成することのできる反応生成物(エステル)が開示されている。しかしながら公知のエステルは、特定の用途ではしばしば低過ぎる捩じれ能力しか有していない。捩じれ能力の逆値に相当する“*p*-c-積”は、このドイツ特許出願公開明細書の記載によれば、9.2～116 μm・重量%までである。

それ故に、本発明の課題は、液晶相でドーピング剤として用いる場合に比較的に少い組成量において既に温度補整の最適化および同時に生じる螺旋構造の高い捩じれを実現する新規の化合物を見出すことである。

本発明は、少なくとも二個のOH基を有する対掌性化合物と少なくとも一種類のメソゲニック-カルボン酸とより成る公知のエステルから出発する。本発明の化合物は、一般式(I)



(I)

(式中、X¹はO-IIまたはO-CO-(C₁~C₁₂)アルキル基でありそして

X²はO-MCであるか

またはX¹およびX²は互いに無関係にO-MCを意味し、その際MCはOH基を除いた後にメソゲニック-モノカルボン酸の分子残基である。)

で表される。一般式(I)はR-およびS-立体配置を包含する。

本発明の課題の別の解決手段は、少なくとも一種類の対掌性化合物を含有する捩じれ性液晶相において、対掌性化合物として一般式(I)で表される少なくとも一種類の化合物または、フェノールの芳香族部分において置換されたフェノールエステル(無置換の基礎分子としては上記一般式(I)に相当する)を含有することを特徴とする上記捩じれ性液晶相である。“捩

じれ性液晶相”なる言葉は、ネマチック相、コレステリック相、傾斜した(“tilted”)スメクチック相、特にスメクチック C(Sc またはSmC)相を意味している。

本発明の捩じれ性液晶相は2～20、殊に2～15の成分より成り、その中には本発明に従う対掌性ドーピング剤の少なくとも一種類が含まれる。他の成分は、ネマチック相、コレステリック相および/または傾斜したスメクチック相を生ずる公知の化合物から選択するのが有利である。これらには例えば、シッフ塩基、ビフェニル類、ターフェニル類、フェニルシクロヘキサン類、シクロヘキシルビフェニル類、ビリミジン類、桂皮酸エステル、コレステリンエステル、*p*-アルキル安息香酸の末端極性の種々の橋かけ多核エステルがある。一般に市販の液晶相は対掌性ドーピング剤を添加する以前に既に、種々の成分の混合物として存在しており、それら成分の少なくとも一種類はメソゲニックであり、即ち誘導された状態または特定の共成分との混

合状態の化合物として液晶相を生じる(= 少なくとも双変性(enatiotropic)(清澄点>溶融温度)またはモノトロピック(monotropic)な(清澄点<溶融温度)メソ相形成が予想される)。

ドーピング剤として新に開発された化合物によって、液晶相において既に僅かな量のドーピング剤にて高い捩じれを達成することに成功している。この場合若干の化合物は更に温度変化のもとで実質的に無関係のピッチを未だ有している。即ち、ピッチの増減が一般にK 当たり1%～1%の範囲にある。積 *p*·c (*p*=生じる螺旋構造のピッチ(μm)、c=対掌性ドーピング剤の濃度(重量%))は、特に、X¹およびX²がO-MCを意味する化合物の場合には5より小さく、特に0.5～4である。また、これらのものは、サーモトポグラフィーにおいてまたは“ブルー相”(= 例えば800nmより少ない比較的に小さなピッチのコレステリック系)においても用いることができる。一般に、モノエステル化化合物はジエステル化化合物(正の値に対して負であ

る) と別の螺旋回転方向を生ずるが、しかし特別の条件のもとではジエステルの場合には螺旋反転も生じ、これは $X^1 = O-CO-(C_1 \sim C_{12})$ アルキル基そして $X^2 = O-MC$ であるジエステルの場合特にそうである。

一般式 (I) の化合物の内では、残基 MC (一般式 (II) で表す) が以下の意味を有するもののが特に有利である：



(式中、R は炭素原子数 1~12 の直鎖状のまたは分岐したアルキル基——その際一個または隣接していない二個の CH_2 -基が酸素原子によって交換されていてもよい——または $n=1$ の場合には F、Cl、Br または CN でもよく、 A^1 、 A^2 は互いに無関係に 1,4-フェニレン、ビリミジン-2,5-ジイル、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、1,3-ジチアン-2,5-ジイルまたは 1,4-ビシクロ(2,2,2)オクチレンであり、その際これらの基は F、Cl、Br、CN および / または炭素原子

数 1~12 のアルキル基(場合によっては一個または隣接していない二個の CH_2 -基が酸素原子によって交換されていてもよい)によって少なくとも一ヶ所置換されていてもよく、B は $CO-O$ 、 $O-CO$ 、 CH_2-CH_2 、 OCH_2 、 CH_2O 、 $CH=N$ 、 $N=CH$ 、 $N=N$ または $N(O)=N$ であり、 n_1 、 n_2 および n_3 は互いに無関係に 0、1 または 2 であり、その際 n_1 および n_3 は同時に 0 にはならない。)

で表される意味を有している。

特に有利な化合物は、記号が以下の意味を有するものである：

R が炭素原子数 4~10 の直鎖状のアルキル基であり、その際に一個の CH_2 -基が酸素原子によって交換されていてもよい、そして A^1 、 A^2 が互いに無関係に無置換の 1,4-フェニレンまたは 1,4-シクロヘキシレンであり、B が $CO-O$ 、 $O-CO$ であり、 $n_1=1$ 、 $n_2=0$ または 1 そして $n_3=1$ または 2 でありそして X^1 および X^2 が $O-MC$ である。

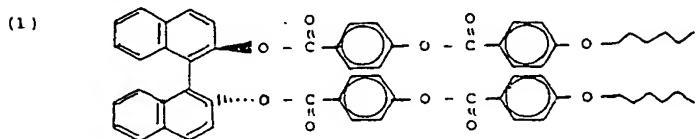
液晶相は一般に本発明のドーピング剤を 0.01

~70重量%、特に 0.05~50重量% 含有する。

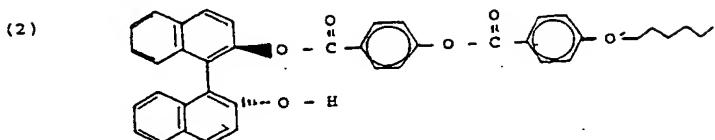
実施例および比較例

実施例 1 および 2

10~50mmol の水不含有メチレンクロライドまたはジメチルホルムアミドに 1mmol の R-1,1'-ビ-2-ナフトールを溶解した溶液に攪拌しながら 10~40mg のジメチルアミノビリジンおよび 1.5mmol のメソゲニック・カルボン酸を添加する。0℃ の温度のもとで 1.5mmol のジシクロヘキシルカルボジイミドを添加しそしてこの温度のもとで 10 分間攪拌しそして次に室温で 20 時間攪拌する。沈澱する尿素を滤去し、滤液を減圧下に濃縮しそして残留物をメチレンクロライドに溶解する。必要ならば滤過した後に、有機溶剤を蒸発させそして残渣をシリカゲルを用いて色層分析する(化合物の構造は分光分析データおよび元素分析により確かめる)。



4-(4-n-ヘキシルオキシ-ベンゾイルオキシ)-安息香酸の R-1,1'-ビ-2-ナフトールジエステル

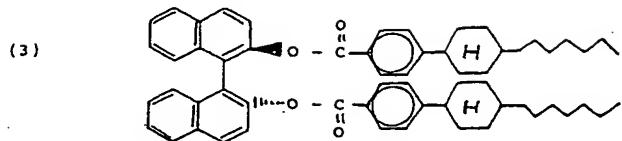


4-(4-n-ヘキシルオキシ-ベンゾイルオキシ)-安息香酸の R-1,1'-ビ-2-ナフトールモノエステル

化合物(1) は -℃ の融点を有しそして振じれ能力($p \cdot c$ によって表す) は 10~100℃ にて 1.9 から 2.2 に変化する。化合物(2) は 128℃ の融点を有しそして振じれ能力は -6 から -9 に変化する。振じれ能力の測定は、104℃ の清澄点を有する市販のネマチック系広範囲混合物——ホフマン・ラ・ロッヘ・アクチエンゲセルシャフト(Hoffmann-La Roche Aktiengesellschaft)(バーゼル / スイス国) の "RO-TN 404" ——中で

実施する。

実施例 3および4

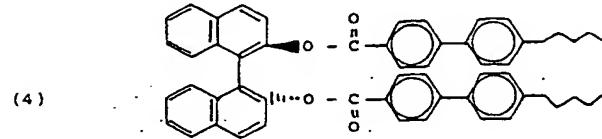


4-(トランス-4-n-ヘプチル-シクロヘキシル)-安息香酸のR-1,1'-ビ-2-ナフトールジエステル

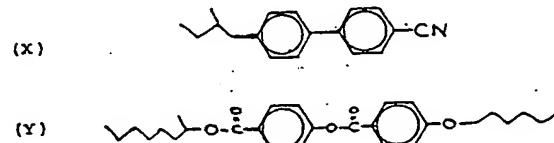
10 mmole のメソゲニック-4-(トランス-4-n-ヘプチル-シクロヘキシル)-安息香酸に、100 mmole の SOCl_2 を添加する。5滴のピリジンを添加し、反応混合物を2時間還流下に加热する。過剰の SOCl_2 を蒸発除去する。生じる酸クロライドをピリジンに溶解する。光学活性の1,1'-ビ-2-ナフトールをこの溶液にゆっくりと少量添加し、その後に反応混合物をスパチュラの先に載せた程度の量のジメチルアミノピリジンの添加下に20時間還流状態で加热する。この混合物を漉過し、溶液を蒸発させそしてシリカゲ

ルで精製する。分析データ(元素分析、NMR-スペクトル、IR-スペクトル)によると、再結晶後の生成物は上記式(3)に一致する。

以下の化合物(4)も同様に合成する。



4'-n-ベンチル-4-ジフェニルカルボン酸のR-1,1'-ビ-2-ナフトールジエステル
比較例



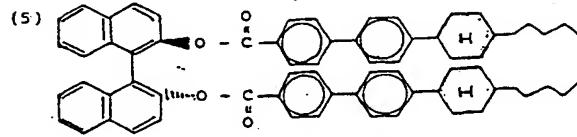
ネマチック系広範囲混合物“RO-TN 404”に、化合物(3)および(4)の各一種類を添加しそして比較の為に化合物(X)および(Y)を添加する:これらの比較用化合物はBDH(ブリティッシュ・ドラッグ・ハウス(British Drug House)、ボーレ(Poo

le)(GB)の市販の対掌性ドーピング剤“CB 15”およびE.メルク(Merck)、ダルムシュタット(Darmstadt)(DE)の市販の対掌性ドーピング剤“S 811”である。次いでこの液晶相中における捩じれ(μ_m ・重量%)($=\rho \cdot c$)——25℃の温度の状態——およびピッチ(1%./K)の温度依存性を測定する。

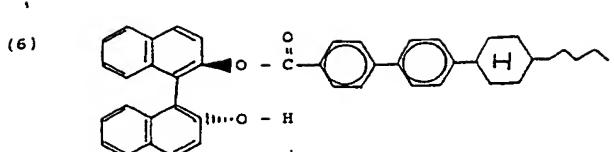
化合物	P.C. (μ_m ・重量%, 25℃)	温度依存性 (%./K)
3	+ 1.95	1
4	+ 1.50	1
X	+ 14	4
Y	- 8.5	2

実施例 5~9

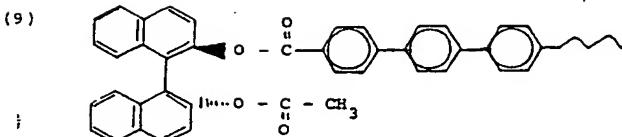
実施例 1および2の記載に従って実施するが、酸成分は替える。実施例 9の場合には通常のメソゲニック-酸成分の他に($C_1 \sim C_{11}$)アルカン酸を反応に用いる。



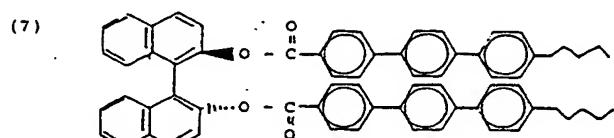
4'-トランス-n-ベンチル-シクロヘキシル-4-ジフェニル-カルボン酸のR-1,1'-ビ-2-ナフトールジエステル



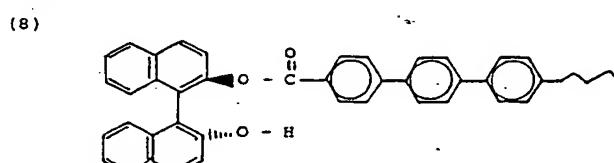
4'-トランス-n-ベンチル-シクロヘキシル-4-ジフェニル-カルボン酸のR-1,1'-ビ-2-ナフトールモノエステル



4'-トランス-n-ベンチルシクロヘキシル-4-ジフェニル-カルボン酸と酢酸(エタン酸)のR-1,1'-ビ-2-ナフトールジエステル



4'-n-ベンチル-4-ターフェニル-カルボン酸のR-1,1'-ビ-2-ナフトールジエステル



4'-n-ベンチル-4-ターフェニル-カルボン酸のR-1,1'-ビ-2-ナフトールモノエステル

化合物(5)は139～141℃の融点を有しそして25℃での高い捩じれ能力($\rho \cdot c$ で表す)は+1.38であり、化合物(6)は141～145℃の融点を有しそして積 $\rho \cdot c$ は-5.35である。化合物(7)および(8)の $\rho \cdot c$ の値はそれぞれ+1.58および-5.00である。119℃の融点を有する化合物(9)は+185の $\rho \cdot c$ 値を有している。

図面に関する説明

添付の図面には、MTP-値が上記化合物1～9について温度の関数として図示してある。

MTP-値("分子捩じれ力(molecular twisting power)": $\beta = 1/p \cdot N_V$ (p =生じる螺旋構造のピッチ(m)、 N_V =対掌性ドーピング剤の

濃度 ρ g/cm^3)

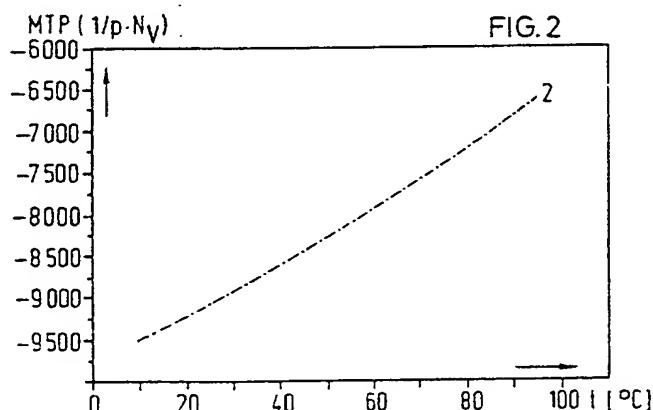
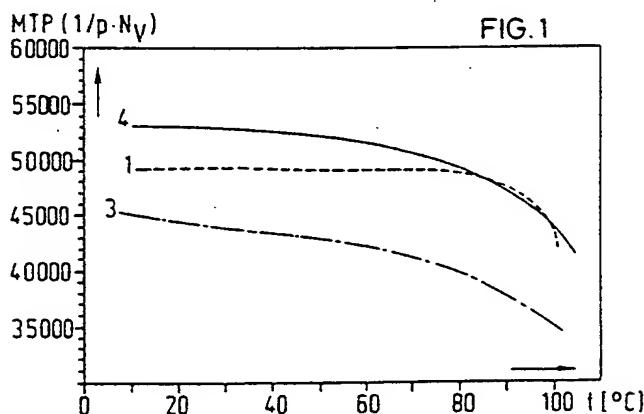
本発明の化合物(1)は、高いMTP-値(化合物3、4、5および7の場合も同じ)を、温度増加により実質的に(一定の温度範囲に渡って)変化せず示す——第1図および第3図参照——。二置換された同様な誘導体3、4、5および7の場合には、このことが僅かな程度観察することができる。これに対して、モノエステル2、6および8は、温度増加と共にMTP-値が低下している。化合物9は、螺旋反転を示している(第3および4図参照)。

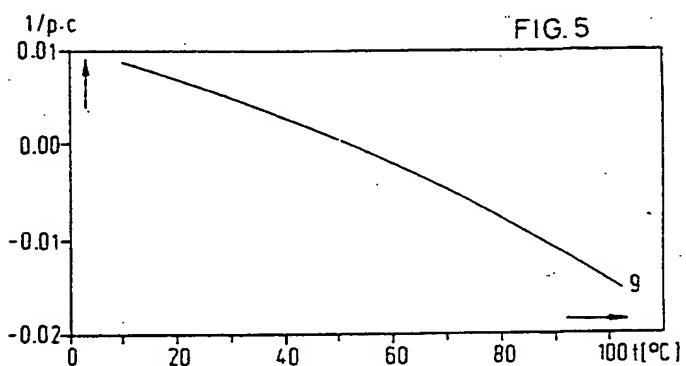
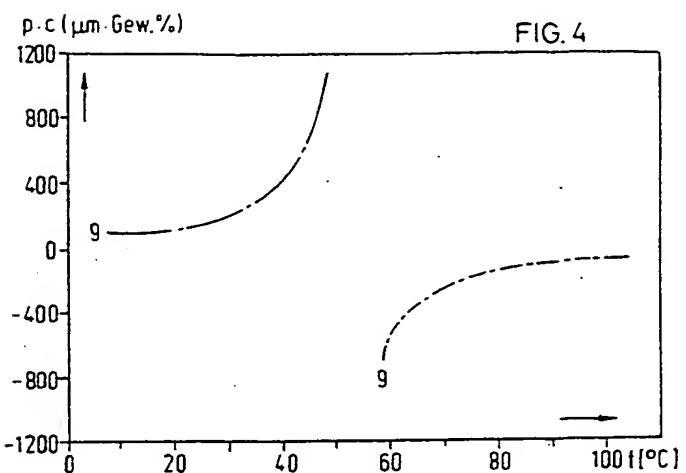
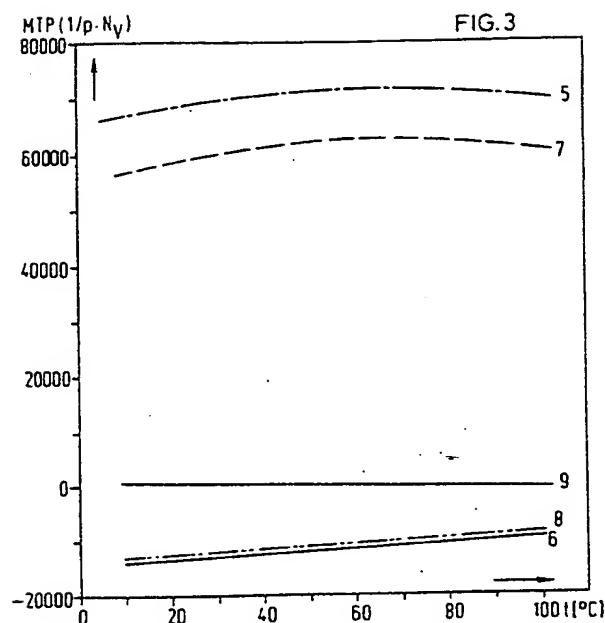
4. 図面の簡単な説明

第1～5図は、本発明の実施例で得られた化合物の分子捩じれ力(MTP-値)を温度との関係でグラフ化したものである。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史





第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴
C 09 K 19/54

識別記号
B-6556-4H

優先権主張	②1986年2月17日	③西ドイツ(D E)	④P3604901.8
⑦発明者	フエオドール・エスト ライヒエル	ドイツ連邦共和国、ベルリン セ、40	20、ツエッペリンストラ ー
⑦発明者	ギュンテル・シェロウ スキー	ドイツ連邦共和国、ベルリン セ、18ペー	33、ウインクレルストラ ー